

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年3月4日 (04.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/019355 A1

(51) 国際特許分類: H01G 9/035

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010475

(22) 国際出願日: 2003年8月19日 (19.08.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-241288 2002年8月22日 (22.08.2002) JP
特願2003-199716 2003年7月22日 (22.07.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋化成工業株式会社 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府 京都市 東山区一橋野本町11番地の1 Kyoto (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 笹田 信也 (SASADA, Shinya) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府 京都市 東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 小林 幸哉 (KOBAYASHI, Yukiya)

[JP/JP]; 〒605-0995 京都府 京都市 東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 田口 真也 (TAGUCHI, Shinya) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府 京都市 東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 城後 俊輔 (JOGO, Shunsuke) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府 京都市 東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 早坂 巧 (HAYASAKA, Takumi); 〒541-0041 大阪府 大阪市 中央区北浜2丁目5番13号 北浜平和ビル2階 早坂国際特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ELECTROLYTIC SOLUTION

(54) 発明の名称: 電解液

(57) Abstract: An electrolytic solution for electrolytic capacitors, which enables generation of a higher sparking voltage without causing decrease in the specific conductivity. The electrolytic solution contains an organic polar solvent (C) and a carboxylic acid (A0) and/or a salt (B) thereof dissolved in the solvent, and is characterized that the formation energy of a substance (D) formed in water by ionic bonding of the carboxylate anion (A) and an aluminum ion is not more than -250 kcal/mol and not less than -500 kcal/mol when calculated using the MM3/PM3 method of the CHChe system.

(57) 要約: 電解コンデンサのための、比電導度を低下させることなく、より高い火花電圧を発生させることのできる電解液が開示されている。該電解液は、有機極性溶媒 (C)、及びこれに溶解したカルボン酸 (A0) および/またはその塩 (B) を含んでなり、該カルボン酸アニオン (A) は、これとアルミニウムイオンとのイオン結合物 (D) の水中での生成エネルギーが、C A C h e システムのMM3/PM3法で計算したとき-250 kcal/mol以下、-500 kcal/mol以上であることを特徴とする。

WO 2004/019355 A1

明 細 書

電 解 液

5

技術分野

本発明は、電解液に関するものであり、さらに詳しくは、電解コンデンサに使用する電解液に関するものである。

背景技術

- 10 近年コンデンサが使用される周辺の省スペース化に伴い、コンデンサの小型化が可能となる高い火花電圧を発生させる電解液が要望されている。これに対し、第2級および／または第3級のカルボキシル基を合計で2個以上有する分子量260以上のポリカルボン酸等を用いる電解液が提案されている（例えば、特開平1-103821号公報を参照）。
- 15 火花電圧を高めるために、従来は、電解液中のアニオン成分の分子量を大きくする、すなわちファンデアワールス体積を大きくするか、またはエチレングリコール等の添加剤を用いるという手法がとられてきた。しかしながら、いずれの手法も、火花電圧の向上と相反して比電導度が低下する。

20

発明の開示

本発明の課題は、比電導度を低下させることなく高い火花電圧を発生させる電解液を得ることである。

- 通常、火花電圧は電解液中のアニオン成分のファンデアワールス体積と強い相関を有し、ファンデアワールス体積が大きくなれば、火花電圧は高くなる。一方、
- 25 比電導度はアニオン成分のファンデアワールス体積が大きくなるに従って低下する傾向にある。しかしながら、分子の構造によって同等のファンデアワールス体積、同等の比電導度であっても火花電圧がことなる場合がある。本発明者らは、

ここに、アニオン成分のファンデアワールス体積以外に、比電導度と相反することなしに火花電圧に寄与する第2の因子があると考え検討した。その結果、カルボン酸アニオンとアルミニウムイオンとのイオン結合物の水中での生成エネルギー（C A C h e システムのMM3 / P M 3 法で計算することができる）がこの因子であることをつきとめ本発明に到達した。すなわち本発明は、有機極性溶媒（C）、並びにカルボン酸（A 0）および／またはカルボン酸塩（B）からなる電解液であって、該カルボン酸アニオン（A）が、これとアルミニウムイオンとのイオン結合物（D）の水中での生成エネルギーが、C A C h e システムのMM3 / P M 3 法で計算したとき -250 kcal/mol 以下、 -500 kcal/mol 以上であることを特徴とする電解液である。

本発明の電解コンデンサ用電解液によれば、比電導度を低下させることなくより高い火花電圧を発生させることができる。

発明を実施するための最良の形態

本発明の電解液の構成要素であるカルボン酸（A 0）および／またはカルボン酸塩（B）に由来するカルボン酸アニオン（A）は、これとアルミニウムイオンとの配位結合物（D）の水中での生成エネルギーが、C A C h e システムのMM3 / P M 3 法で計算したとき通常 -250 kcal/mol 以下であり、好ましくは -300 kcal/mol 以下、さらに好ましくは -350 kcal/mol 以下であり、通常 -500 kcal/mol 以上、好ましくは -450 kcal/mol 以上である。

該生成エネルギーが -250 kcal/mol を越える、または -500 kcal/mol 未満であると、火花電圧向上に対する効果が小さい。カルボン酸アニオン（A）とアルミニウムイオンとのイオン結合物（D）の生成エネルギーが小さいことがカルボン酸アニオンのファンデアワールス体積を大きくすることなく火花電圧を高めることを可能にし、その結果、比電導度、火花電圧が共に高い電解液を与える。火花電圧が高くなる理由は、明確ではないがイオン結合物

(D) の形成によりアルミニウムイオンの電解液中への拡散を抑制でき、化成皮膜欠損部の修復が効率よくおこなわれるためであると推測される。

生成エネルギーは、富士通株式会社製ソフト「C A C h e 4. 4」を用いてDの構造を入力し、MM3 / P M 3 法の計算法を選択して計算することができる。

5 カルボン酸アニオン (A) がジカルボン酸である場合、アルミニウムイオンに配位しやすくなり生成エネルギーが低下し、好ましい。

本発明において使用するカルボン酸アニオン (A) は、これがアルミニウムイオンと共に形成するイオン結合物 (D) について、C A C h e システムのMM3 / P M 3 法で計算した水中での生成エネルギーが -250 kcal/mol 以下
10 であるという特徴を有するものである。

本発明においてアルミニウムイオンとは、3価のカチオン Al^{3+} をいう。

カルボン酸アニオン (A) のファンデアワールス体積は要求される火花電圧、比電導度に対応して適切な範囲のものを使用することができるが、 100 V を超える中高圧級コンデンサに適した電解液を得るという観点から、 190 \AA^3 以上
15 が好ましく、 250 \AA^3 以上がさらに好ましく、また、 500 \AA^3 以下が好ましく、 400 \AA^3 以下がさらに好ましい。ここでのファンデアワールス体積は、C A C h e システムで計算することができ、3次元空間での電子の存在確率が等しく、 18 kcal/mol のエネルギーを有する点を結ぶことにより形成される立体の体積をいう。

20 F e d o r s 法によって計算したカルボン酸アニオン (A) の溶解性パラメーター (以下 S P 値と略記) と有機極性溶媒 (C) の S P 値との差の絶対値は電解質の溶媒溶解性の観点から、4以上が好ましく、9以下が好ましく、8以下がさらに好ましい。

F e d o r s 法によって計算したカルボン酸アニオン (A) の S P 値は、
25 「Polymer Engineering and Science, Vol.14, No.2, p147~154(1974)」記載の方法により計算される値である。すなわち S P 値 δ (25°C) は次式により与えられる。

$$\delta = \left[\frac{\Delta E}{V} \right]^{1/2} = \left[\frac{\sum_i \Delta e_i}{\sum_i \Delta v_i} \right]^{1/2}$$

ここに、 ΔE 、 V ：それぞれ凝集エネルギー密度、モル体積。

5 Δe_i 、 Δv_i ：それぞれ原子または原子団の蒸発エネルギー、モル体積。

但し、 $T_g > 25^\circ\text{C}$ の樹脂についてはモル体積に次の値が加算される。

$n < 3$ のとき、 $+\Delta v_i = 4n$

$n \geq 3$ のとき、 $+\Delta v_i = 2n$

n ：ポリマーの最少繰返し単位中の主鎖骨格原子の数。

10

本発明において使用するカルボン酸アニオン（A）は、電圧印加時および熱履歴時の分子切断に対する安定性の観点から、C A C h e システムのMM3/PM3法で計算した（A）の分子における最高被占軌道電子密度の最大値が、0以上であることが好ましく、0.5以下であることが好ましく、0.3以下であることがさらに好ましい。

15

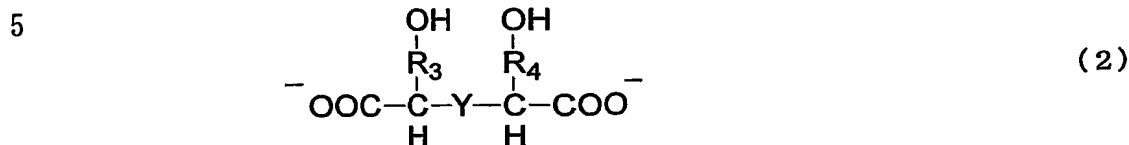
この領域において、カルボン酸アニオン（A）は電氣的、および熱的エネルギーによる分子切断を生じにくい。

カルボン酸アニオン（A）は、溶媒とのエステル化反応を抑制でき、高温（100℃～180℃）での比電導度低下が小さいという観点から、2級ジカルボン酸ジアニオンであることがさらに好ましい。2級ジカルボン酸である場合、カルボキシル基に対して α 位に置換基を有するので、立体障害が大きいためである。

20

カルボン酸アニオン（A）は、下記一般式（1）で示されるもの（A1）、または下記一般式（2）で示されるもの（A2）であり、（A1）、（A2）のうちでエーテル結合を有するジカルボン酸ジアニオン、ヒドロキシル基を有するジカルボン酸ジアニオン、および側鎖が非対称のジカルボン酸ジアニオンが好ましい。

25



Xは直鎖のまたは分岐を有する飽和または不飽和の炭素数1以上12以下の2
 10 価の炭化水素基であり、高い比電導度と火花電圧の両立の観点から炭素数は2以
 上が好ましく、4以上がさらに好ましく、また10以下が好ましく、8以下がさ
 らに好ましい。Xはエーテル結合を有していてもよい。Xとしては例えばエチレ
 ン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、ペンチ
 レン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、 $-\text{O}[\text{CH}_2]_n-\text{O}-$
 15 (nは1~10)で示される基、 $-\text{OC}_6\text{H}_4-\text{O}-$ で示される基、ポリオキシ
 アルキレン基（重合度2~4、アルキレン基がエチレン基、又はイソプロピレン
 基）等が挙げられる。これらの内、特に好ましいのはヘキシレン基、ヘプチレン
 基、オクチレン基、ポリオキシアルキレン基である。

R_1 、 R_2 は直鎖のまたは分岐を有する飽和または不飽和の炭素数2以上10
 20 以下の1価の炭化水素基であり、 R_1 、 R_2 が異なっているか、或いは、 R_1 、 R_2
 R_2 は炭素数2以上10以下のエーテル結合を有する1価の炭化水素基であって、
 R_1 、 R_2 は同一であっても異なっても良い。 R_1 、 R_2 としては例えばエチ
 ル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘ
 キシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、メチルポリオキ
 25 シアルキレン基（重合度2~4、アルキレン基がエチレン基、又はイソプロピレ
 ン基）、フェニルポリオキシアルキレン基（重合度2~4、アルキレン基がエチ
 レン基、又はイソプロピレン基）等が挙げられる。これらの内、特に好ましいの

は溶剤への溶解性と耐電圧の向上を両立させる観点から、イソプロピル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基であって、 R_1 、 R_2 が異なっているか、メチルポリオキシアルキレン基、フェニルポリオキシアルキレン基である。

- 5 Yは直鎖のまたは分岐を有する飽和または不飽和の炭素数1以上12以下の2価の炭化水素基であり、高い比電導度と火花電圧の両立の観点から炭素数は2以上が好ましく、4以上がさらに好ましく、また10以下が好ましく、8以下がさらに好ましく、エーテル結合を有していてもよい。Yとしては例えばエチレン基、プロレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、ペンチレン基、
- 10 ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、 $-O[CH_2CH_2]_n-O-$ (n は1~5)で示される基、 $-O[C_6H_5]-O-$ で示される基、ポリオキシアルキレン基（重合度2~4、アルキレン基がエチレン基、又はイソプロピレン基）等が挙げられる。この内、特に好ましいのはヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ポリオキシアルキレン基である。
- 15 R_3 、 R_4 は直鎖のまたは分岐を有する飽和または不飽和の炭素数1以上10以下の2価の炭化水素基であり、エーテル結合を有していてもよい。 R_3 、 R_4 は同一であっても異なっても良い。 R_3 、 R_4 としては、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、 $-[OCH_2CH_2]_n-$ (n は1
- 20 ~4)で示される基、 $-[OCH_2CH(CH_3)]_n-$ (n は1~3)で示される基等が挙げられる。特に好ましいのはヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基である。

上記カルボン酸アニオン(A1)の製法としては、例えば、The Journal of Organic Chemistry, 24,54(1959)に記載された手法を用いて、アクリル酸エ

25 ステルと過酸化水素から得られるエチレンキサイド環を有するカルボン酸エステルを、直鎖のおよび/または分岐を有する飽和および/または不飽和であってエーテル結合を有していても良い炭素数1以上10以下のジオールと反応させ、次

- いで、エチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイドを反応させた後、常法でケン化して得る方法や、ポリエチレングリコールに塩化p-トルエンスルホン酸を反応させた後、炭素数6～17のメチルポリエチレンマロン酸メチルエステルまたはエチルエステルを反応温度70℃、無溶媒で求核付加反応させ、常法でケン化、脱炭酸する方法をあげることができる。

上記カルボン酸アニオン(A2)の製法として、例えば、1,6-ジクロロヘキサンに重合度1～4のポリオキシエチレンマロン酸メチルエステルまたはエチルエステルを反応温度70℃、無溶媒で求核付加反応させ、常法でケン化、脱炭酸する方法を挙げることができる。

- 10 また、上記カルボン酸アニオン(A2)は、例えば、ポリエチレングリコールに塩化p-トルエンスルホン酸を反応させた後、炭素数6～17のアルキルマロン酸メチルエステルまたはエチルエステルを反応温度70℃、無溶媒で求核付置換反応させ、常法でケン化、脱炭酸する方法で得ることもできる。

- カルボン酸(A0)は対応するカルボン酸アニオン(A)にプロトンが付加したものである。カルボン酸(A0)として好ましいものは、溶媒分子との反応性と溶媒溶解性の観点から2級ジカルボン酸であり、特に好ましいのは分子内にヒドロキシル基やエーテル結合などの親水基を持つ2級ジカルボン酸である。具体的には、上記で示した一般式(1)で示されるもの(A1)、一般式(2)で示されるもの(A2)にプロトンが付加したものである。

- 20 カルボン酸塩(B)としては例えば、カルボン酸(A0)のアンモニウム塩、およびアミン塩が挙げられる。

- アミン塩を構成するアミン(塩基)の例としては、1級アミン(メチルアミン、エチルアミン、エチレンジアミン等)、2級アミン(ジメチルアミン、ジエチルアミン等)、3級アミン[トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルイソプロピルアミン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-ウンデセン-7等]が挙げられる。これらのうちで好ましいのはアンモニウム塩及びトリエチルアミン塩であり、特に好ましいのはアンモニウム塩である。

カルボン酸塩 (B) を形成するカルボキシレート基 (A) とアンモニウム基のモル比は (1 : 2) ~ (1 : 0.5) が好ましく、さらに好ましくは (1 : 1.2) ~ (1 : 0.8) である。

【0022】

- 5 本発明の電解コンデンサ用電解液として使用する有機極性溶媒 (C) としては、アルコール類、エーテル類、アミド類、ラクトン類、ニトリル類、カーボネート類およびその他の有機極性溶媒の1種または2種以上が挙げられる。

有機極性溶媒 (C) の具体例としては以下のものが挙げられる。

①アルコール類；

- 10 1 価アルコール；炭素数 1 ~ 6 の 1 価アルコール（メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコールなど）、炭素数 7 以上の 1 価アルコール（ベンジルアルコール、オクタノールなど）、

- 15 2 価アルコール；炭素数 1 ~ 6 の 2 価アルコール（エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ヘキシレングリコールなど）、炭素数 7 以上の 2 価アルコール（オクチレングリコールなど）、

3 価アルコール；炭素数 1 ~ 6 の 3 価アルコール（グリセリンなど）、

4 価から 6 価またはそれ以上のアルコール；炭素数 1 ~ 6 の 4 価から 6 価またはそれ以上のアルコール（ヘキシトールなど）、

20 ②エーテル類；

- モノエーテル（エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフランなど）、ジエーテル（エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなど）など。
- 25

③アミド類；

- ホルムアミド類（N-メチルホルムアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N，N-ジエチルホルムアミドなど）、アセトアミド類（N-メチルアセトアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミドなど）、プロピオンアミド類（N，N-ジメチルプロピオンアミド、ヘキサメチルホスホリルアミドなど）、オキサゾリジノン類（N-メチル-2-オキサゾリジノン、3，5-ジメチル-2-オキサゾリジノンなど）。

④ラクトン類；

- 10 α -アセチル- γ -ブチロラクトン、 β -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトンなど。

⑤ニトリル類；

アセトニトリル、アクリロニトリルなど。

⑥カーボネート類；

- 15 エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなど。

⑦その他の有機極性溶剤；

ジメチルスルホキシド、スルホラン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルピロリドンなど。

- 20 上記のうち、炭素数1～6の2価アルコール（エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ヘキシレングリコールなど）がより好ましく、エチレングリコールがさらに好ましい。

- 有機極性溶媒（C）の重量は、電解液合計重量に対して、5～95重量%であることが好ましく、30～95重量%であることがさらに好ましく、60～95重量%であることが最も好ましい。

電解コンデンサ用電解液として使用する溶媒としては、必要により、上記有機極性溶媒（C）に非極性溶媒、例えば芳香族系溶剤（トルエン、キシレンなど）、

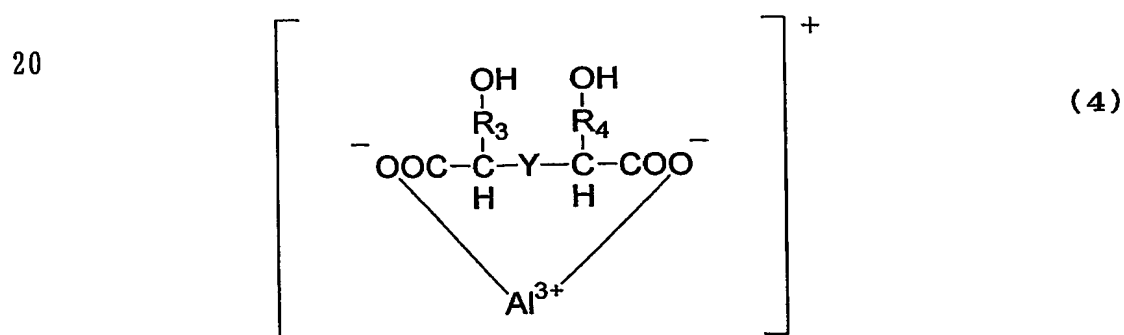
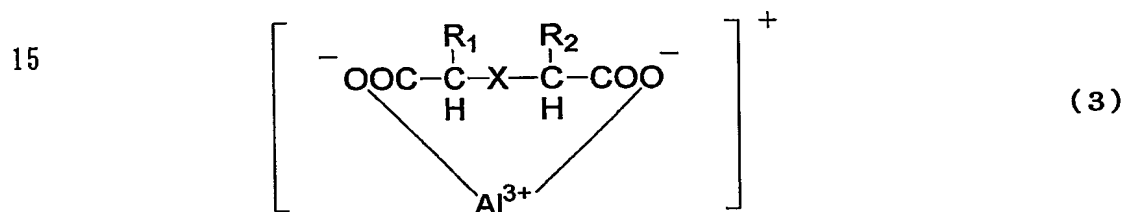
パラフィン系溶剤（ノルマルパラフィン、イソパラフィン）などを併用することができる。

上記非極性溶媒の含量は、電解液合計重量に対して20重量%以下であることが好ましい。

- 5 電解コンデンサ用電解液は必要により、水を含有させることができる。その含有量は、電解液の合計重量に対して10重量%以下である。

カルボン酸アニオン（A）とアルミニウムイオンとのイオン結合物（D）は、下記一般式（3）、（4）で示されるものが特に好ましい。

- 10 上記イオン結合物（D）は、その水中での生成エネルギーを計算するための仮定の化合物である。有機極性溶媒（C）中に溶解したカルボン酸（A0）および／またはカルボン酸塩（B）は、電解コンデンサにおいて、アルミニウムと反応しアルミニウムイオンとのイオン結合物（D）を生成しているものと考えられる。



25

カルボン酸（A0）および／またはカルボン酸塩（B）の合計重量は、電解

液合計重量に対して1～70重量%であることが好ましく、5～40重量%であることがさらに好ましい。

本発明の電解液には必要により、電解液に通常用いられる種々の添加剤を添加することができる。

- 5 該添加剤としては、リン酸誘導体（例えば、リン酸、リン酸エステルなど）、
ホウ酸誘導体（例えば、ホウ酸、ホウ酸と多糖類〔マンニット、ソルビットな
ど〕との錯化合物、ホウ酸と多価アルコール〔エチレングリコール、グリセリン
など〕との錯化合物など）、ニトロ化合物（例えば、*o*-ニトロ安息香酸、*p*-
10 ニトロ安息香酸、*m*-ニトロ安息香酸、*o*-ニトロフェノール、*p*-ニトロフェ
ノールなど）などを挙げることができる。

- また必要に応じ、化成性の向上や、比電導度のさらなる向上の目的で、1級カル
ボキシル基を有するカルボン酸や、芳香族カルボキシル基を有するカルボン酸
等を少量混合することができる。混合できるものとしては、アジピン酸、アゼラ
15 イン酸、1,6デカンジカルボン酸、2-ブチルヘキサン二酸、安息香酸等が挙
げられる。

上記添加剤の合計添加量は、カルボン酸（A0）とカルボン酸塩（B）の合計
重量に対して、10重量%以下であることが好ましい。

本発明の電解液のpHは3～12が好ましく、さらに好ましくは5～10であ
る。

- 20 ポリカルボン酸の塩（B）を製造する際は、電解液のpHがこの範囲となるよ
うな条件が選択される。なお該電解液のpHは電解液原液の25℃での分析値で
ある。

本発明における電解液は、電解コンデンサに用いられ、好ましくは、火花電圧
100V以上の中高圧級用電解コンデンサに用いられる。

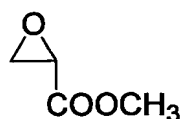
25 〔実施例〕

以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明はそれらの実施
例に限定されるものではない。

製造例 1

[エポキシ環を有するカルボン酸エステルの製造]

精留塔を設置した 2 L 4 つ口フラスコにアクリル酸メチル 34.4 g (4 mol) と 30% 過酸化水素水 47.8 g (4.2 mol) とタングステン酸ナトリウム 2.3 g を仕込み、攪拌下、70℃で 2 時間反応させた。次いで精留を行い下式で示される (E-1) 28.56 g を得た。

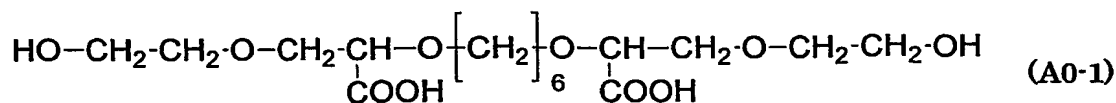


(E-1)

10

実施例 1

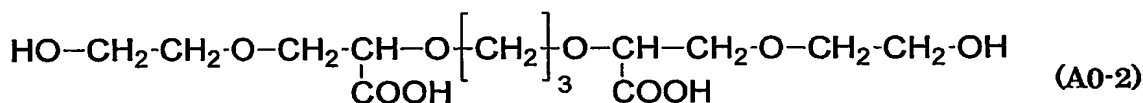
1 L オートクレープに 1, 6-ヘキサンジオール 11.8 g (1 mol) と三フッ化ホウ素 12.1 g を入れ、65℃に昇温した後、上記の (E-1) 21.0 g (2.06 mol) を 8 時間かけて滴下し、ついでエチレンオキサイド 90.6 g (2.06 mol) を 8 時間かけて滴下した。反応物をエチルエーテルで抽出した後、10 N 水酸化カリウムついで 6 N 塩酸で処理し、下式で示されるジカルボン酸 (A0-1) 17.04 g を得た。得られた (A0-1) 18.36 g (0.05 mol) をエチレングリコール 80 g に溶解せしめ、アンモニアガスをパージし、中性になった時点でパージをやめ、ジカルボン酸アンモニウム塩溶液 (B-1) 100 g を得た。



25 実施例 2

実施例 1 の 1, 6-ヘキサンジオールのかわりに 1, 3-プロパンジオール 7.6 g を用い、エチレンオキサイドの滴下量を 135.9 (3.09 mol) としエ

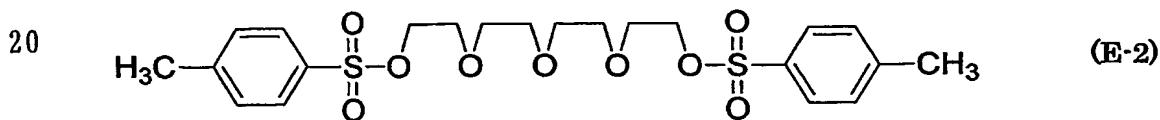
チレンオキサイドの滴下時間を12時間とする以外は実施例1と同じように実施して下式で示されるジカルボン酸(A0-2)160.3gを得た。得られた(A0-2)18.18g(0.05mol)をエチレングリコール80gに溶解せしめ、アンモニアガスをパージし、中性になった時点でパージをやめ、ジカルボン酸アンモニウム塩溶液(B-2)100gを得た。



10 製造例2

[テトラエチレングリコールのジトシル化物の製造]

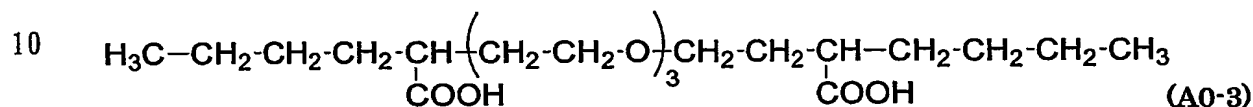
3L4つ口フラスコにテトラエチレングリコール193.2g(1mol)とドライピリジン900mlを仕込み、塩化p-トルエンスルホニルをドライトルエン600mlに溶解せしめた液を攪拌下、フラスコ内容物の温度が10℃以下を保つようにしながら滴下した後、4hr反応させ、さらに室温で12hr熟成した。反応物をトルエンで抽出し、抽出液を1Nの塩酸、ついで10%水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した後、トルエンをトッピングして、下式で示される(E-2)300gを得た。



実施例3

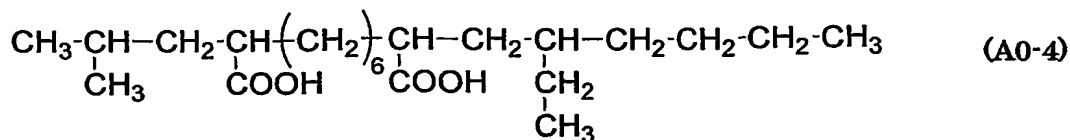
3L4つ口フラスコで、n-ブチルマロン酸ジエチル216.3gをドライベンゼン700mlに溶解した溶液に、ナトリウムエトキシド68.5gをドライエタノール60ml中に溶解した溶液を添加し、加熱還流下で15分間反応させた。その反応液に、上記の(E-2)239.3gをドライベンゼン300ml

に溶解した溶液を2時間かけて滴下し、加熱還流下で12時間反応させた。反応物をエチルエーテルで抽出し、10N水酸化カリウムついで6N塩酸で処理し、エチルエーテルをトッピングしてテトラカルボン酸を得た。得られたテトラカルボン酸をピリジンに溶解し、加熱還流下で脱炭酸して、下式で示されるジカルボン酸(A0-3)を得た。得られた(A0-3) 18.33g (0.05mol) をエチレングリコール80gに溶解せしめ、アンモニアガスをパージし、中性になった時点でパージをやめ、ジカルボン酸アンモニウム塩溶液(B-3) 100gを得た。



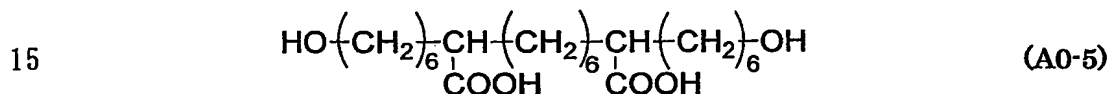
実施例 4

2個の1L4つ口フラスコでそれぞれ2-エチルヘキシルマロン酸ジエチル286.5gと28%ナトリウムメトキシドメタノール溶液256.8gおよび、イソプロピルマロン酸ジエチル224.1gと28%ナトリウムメトキシドメタノール溶液249.4gを過熱攪拌した。さらに2L4つ口フラスコ中のジクロロヘキサン171.8gに対し、上記のマロン酸誘導体とナトリウムメトキシドメタノール溶液の混合物を全量添加し、加熱還流下で22時間反応させた。反応物をトルエンで抽出し、10N水酸化カリウム水溶液ついで6N塩酸で処理し、脱溶媒後テトラカルボン酸を得た。得られたテトラカルボン酸をピリジンに溶解し、加熱還流下で脱炭酸して、下式で示されるジカルボン酸(A0-4)を得た。得られた(A0-4) 18.31g (0.05mol) をエチレングリコール80gに溶解せしめ、アンモニアガスをパージし、中性になった時点でパージをやめ、ジカルボン酸アンモニウム塩溶液(B-4) 100gを得た。



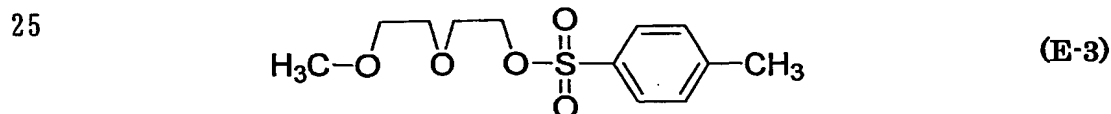
実施例 5

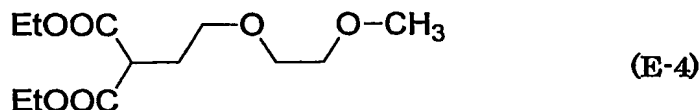
3 L 4つ口フラスコで、1-ヒドロキシヘキシルマロン酸ジエチル 383.9 g と 28% ナトリウムメトキシドメタノール溶液 331.2 g の混合物を加熱攪拌した。その混合液にジクロロヘキサン 114.5 g を添加し、加熱還流下で 17 時間反応させた。反応物を酢酸エチルで抽出し、10 N 水酸化カリウム水溶液 ついで 6 N 塩酸で処理し、脱溶媒後テトラカルボン酸を得た。得られたテトラカルボン酸をピリジンに溶解し、加熱還流下で脱炭酸して、下式で示されるジカルボン酸 (A0-5) を得た。得られた (A0-5) 18.43 (0.05 mol) をエチレングリコール 80 g に溶解せしめ、アンモニアガスをパージし、中性になった時点でパージをやめ、ジカルボン酸アンモニウム塩溶液 (B-5) 100 g を得た。



製造例 3

ジエチレングリコールモノメチルエーテルのトシル化物 (E-3) [下式 (E-3) で示されるもの] を *in situ* で合成した。3 L 4つ口フラスコで、マロン酸ジエチル 610.6 g と 20% ナトリウムエトキシドエタノール溶液 1500.2 g の混合物を加熱攪拌し、その混合液に上記の (E-3) のトルエン溶液を滴下した。加熱還流下で 9 時間反応させ、反応物を酢酸エチルで抽出し、脱溶媒後下式で示されるマロン酸ジエチル誘導体 (E-4) を得た。



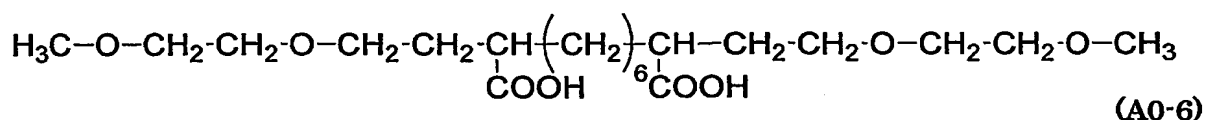


5

実施例 6

2 L 4つ口フラスコで、上記の (E-4) 432.3 g と 20% ナトリウムエトキシドエタノール溶液 421.0 g の混合物を加熱攪拌した。その混合液にジクロロヘキサン 115.1 g を滴下し、加熱還流下で 36 時間反応させた。反応物を酢酸エチルで抽出し、10 N 水酸化カリウム水溶液ついで 6 N 塩酸で処理し、脱溶媒後テトラカルボン酸を得た。得られたテトラカルボン酸をピリジンに溶解し、加熱還流下で脱炭酸して、下式で示されるジカルボン酸 (A0-6) を得た。得られた (A0-6) 18.45 g (0.05 mol) をエチレングリコール 80 g に溶解せしめ、アンモニアガスをパージし、中性になった時点でパージをやめ、ジカルボン酸アンモニウム塩溶液 (B-6) 100 g を得た。

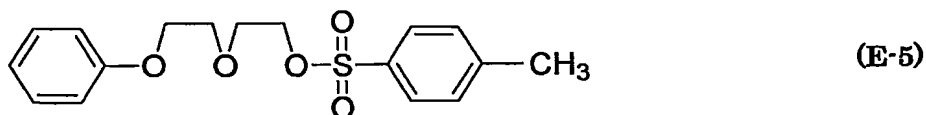
15



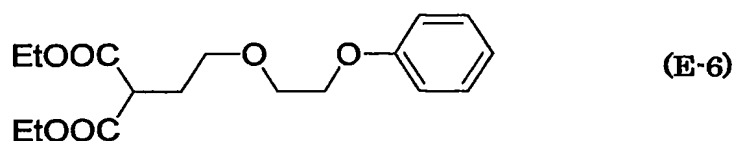
20 製造例 4

ジエチレングリコールモノフェニルエーテルのトシル化物 (E-5) [下式 (E-5) で示されるもの] を *in situ* で合成した。3 L 4つ口フラスコで、マロン酸ジエチル 610.6 g と 20% ナトリウムエトキシドエタノール溶液 1500.2 g の混合物を加熱攪拌し、その混合液に上記の (E-5) のトルエン溶液を滴下した。加熱還流下で 9 時間反応させ、反応物を酢酸エチルで抽出し、脱溶媒後下式で示されるマロン酸ジエチル誘導体 (E-6) を得た。

25



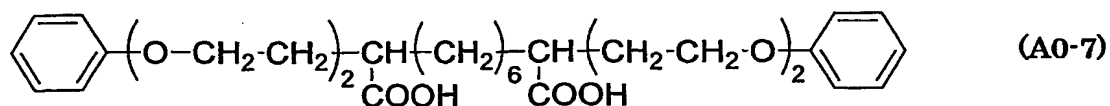
5



10 实施例 7

2 L 4 つ口フラスコで、上記の (E-6) 53.4 g と 20% ナトリウムエトキシドエタノール溶液 421.0 g の混合物を加熱攪拌した。その混合液にジクロロヘキサン 115.1 g を滴下し、加熱還流下で 36 時間反応させた。反応物を酢酸エチルで抽出し、10 N 水酸化カリウム水溶液ついで 6 N 塩酸で処理し、脱溶媒後テトラカルボン酸を得た。得られたテトラカルボン酸をピリジンに溶解し、加熱還流下で脱炭酸して、実施例 7 の下式で示されるジカルボン酸 (A0-7) を得た。得られた (A0-7) 18.79 (0.04 mol) をエチレングリコール 80 g に溶解せしめ、アンモニアガスをパージし、中性になった時点でパージをやめ、ジカルボン酸アンモニウム塩溶液 (B-7) 100 g を得た。

20



比較例 1

25 下式で示されるn-オクタデカンジカルボン酸〔東京化成(株)製〕(A0-8') 18.04 (0.06mol) をエチレングリコール80gに溶解せしめ、アンモニアガスをパージし、中性になった時点でパージをやめ、ジカルボン酸ア

ンモニウム塩溶液 (B-8') 100 g を得た。

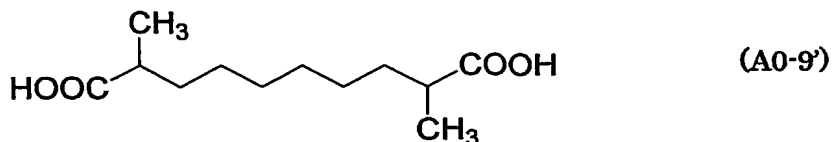


5

比較例 2

メチルマロン酸ジエチル 216.3 g をドライベンゼン 700 ml に溶解した溶液に、ナトリウムエトキシド 68.5 g をドライエタノール 60 ml 中に溶解した溶液を添加し、加熱還流下で 15 分間反応させた。その反応液に、1,6-ジブromoヘキサン 116.2 g をドライベンゼン 190 ml に溶解した溶液を 2 時間かけて滴下した。加熱還流下で 12 時間反応させた。反応物をエチルエーテルで抽出し、10 N 水酸化カリウムついで 6 N 塩酸で処理し、テトラカルボン酸を得た。得られたテトラカルボン酸をピリジンに溶解し、加熱還流下で脱炭酸し、下式に示す 2,9-ジメチルセバシン酸 (A0-9') を得た。得られた 2,9-ジメチルセバシン酸 (A0-9') 17.42 (0.08 mol) をエチレングリコール 80 g に溶解せしめ、アンモニアガスをパージし、中性になった時点でパージをやめ、ジカルボン酸アンモニウム塩溶液 (B-9') 100 g を得た。

20



カルボン酸アニオンの物理・化学的パラメータの算出

上記実施例及び比較例について、C A C h e システムの MM3 / PM3 法でカルボン酸アニオン (A) のファンデアワールス体積を計算した。その結果を表 1 に示す。

F e d o r s 法によって計算したカルボン酸アニオン (A) の溶解性パラメー

ターと有機極性溶媒 (C) の溶解性パラメーターおよびそれらの差の絶対値を表 1 に示す。

C A C h e システムの M M 3 / P M 3 法で計算したカルボン酸アニオン (A) の分子における最高被占軌道電子密度の最大値を表 1 に示す。

- 5 カルボン酸アニオン (A) とアルミニウムイオンとのイオン結合物 (D) について C A C h e システムの M M 3 / P M 3 法で計算した生成エネルギーを表 1 に示す。

電解液についての比電導度、火花電圧の測定

- 10 実施例 1 ～ 7 の電解液 [それぞれ、(B-1) ～ (B-7)] および比較例 1 ～ 2 の電解液 [それぞれ、(B-8') ～ (B-9')] を用い、以下の測定方法で比電導度、火花電圧を測定した。その結果を表 1 に示す。

比電導度：東亜電波工業株式会社製電導度計 C M - 4 0 S を用い、30℃での比電導度を測定した。

- 15 火花電圧：10 cm² の高圧用化成エッチングアルミ箔を用い、定電流法 (2 mA) を負荷したときの電解液の放電電圧を測定した。

表 1

	(A)の ファンデルワールス 体積 (Å ³)	(A)の 溶解度パラメータ (cal ^{1/2} cm ^{-3/2})	(C)の溶解度 パラメータ (cal ^{1/2} cm ^{-3/2})	(A)と(C)の差の 絶対値 (cal ^{1/2} cm ^{-3/2})	(A)の最高被占 軌道密度の 最大値	(D)の生成 エネルギー (kcal/mol)	比電導度 (mS/cm)	火花電圧 (V)
実施例1	230.6	12.8	17.8	5.0	0.16	-393.3	1.4	508
実施例2	193.5	13.5	17.8	4.3	0.17	-434.1	1.4	509
実施例3	278.2	10.0	17.8	7.8	0.32	-273.8	1.3	504
実施例4	264.9	9.6	17.8	8.2	0.08	-262.2	0.9	538
実施例5	286.8	11.7	17.8	6.1	0.13	-302.2	1.1	516
実施例6	274.6	10.0	17.8	7.8	0.16	-264.2	1.0	510
実施例7	262.8	10.6	17.8	7.2	0.16	-305.5	1.0	578
比較例1	228.9	10.1	17.8	7.7	0.11	-216.0	0.9	476
比較例2	154.5	10.5	17.8	7.3	0.04	-184.0	1.3	436

表 1 から明らかなように本発明の実施例 1 ～ 7 の電解液は、比較例 1 ～ 2 の電解液と比較して高い火花電圧を発生させる。

産業上の利用可能性

- 5 本発明の電解コンデンサ用電解液は、比電導度を低下させることなく、より高い火花電圧を発生させるため、この電解液を特に中高圧級電解コンデンサに用いれば、コンデンサを設置する周辺の省スペース化とコンデンサの高信頼化が可能となることから、工業的利用価値が大きい。

請 求 の 範 囲

1. 有機極性溶媒 (C)、並びにカルボン酸 (A0) および／またはカルボン酸塩 (B) からなる電解液であって、該カルボン酸アニオン (A) が、これとアルミニウムイオンとのイオン結合物 (D) の水中での生成エネルギーが C A C h e システムの MM3 / P M 3 法で計算したとき -250 kcal/mol 以下、 -500 kcal/mol 以上であることを特徴とする電解液。

2. 上記カルボン酸アニオン (A) のファンデアワールス体積が 190 \AA^3 以上 500 \AA^3 以下である請求項1に記載の電解液。

3. F e d o r s 法によって計算した上記カルボン酸アニオン (A) の溶解性パラメーターと上記有機極性溶媒 (C) の溶解性パラメーターとの差の絶対値が4以上9以下である請求項1または2に記載の電解液。

4. 上記カルボン酸アニオン (A) の分子における最高被占軌道電子密度の最大値が、C A C h e システムの MM3 / P M 3 法で計算したとき0以上0.5以下である請求項1ないし3のいずれかに記載の電解液。

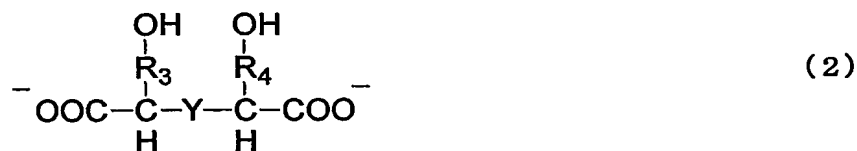
5. 上記カルボン酸アニオン (A) が2級ジカルボン酸ジアニオンである請求項1ないし4のいずれかに記載の電解液。

6. 上記カルボン酸アニオン (A) が下記の一般式 (1)、



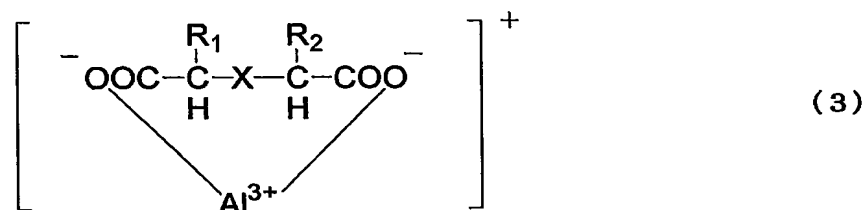
[Xは直鎖のまたは分岐を有する飽和または不飽和の炭素数1以上12以下の2価の炭化水素基であってエーテル結合を有していてもよく、R₁、R₂は直鎖のまたは分岐を有する飽和または不飽和の炭素数2以上10以下の1価の炭化水素基であって、R₁、R₂が異なっているか、或いは、R₁、R₂は炭素数2以上10以下のエーテル結合を有する1価の炭化水素基であって、R₁、R₂は同一で

あっても異なっているいてもよい。]、または一般式(2)、

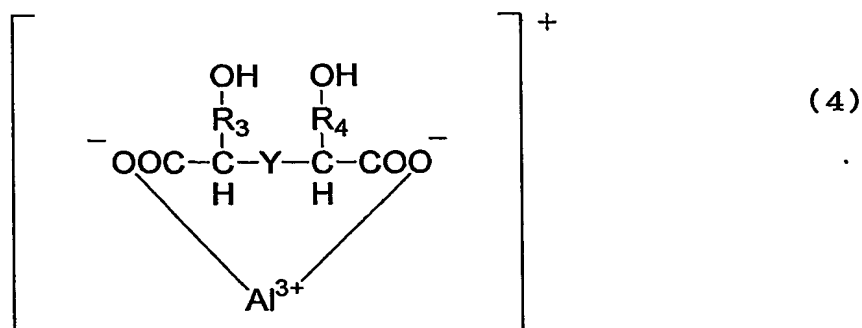


[Yは直鎖のまたは分岐を有する飽和または不飽和の炭素数1以上12以下の2価の炭化水素基であってエーテル結合を有していてもよく、R₃、R₄は直鎖または分岐を有する飽和または不飽和の2価の炭素数2以上10以下の炭化水素基であってエーテル結合を有していてもよく、R₃、R₄は同一であっても異なっているいてもよい。]で示される請求項1ないし5のいずれかに記載の電解液。

7. 上記カルボン酸アニオン(A)とアルミニウムイオンとのイオン結合物(D)が下記的一般式(3)、



[Xは直鎖のまたは分岐を有する飽和または不飽和の炭素数1以上12以下の2価の炭化水素基であってエーテル結合を有していてもよく、R₁、R₂は直鎖のまたは分岐を有する飽和または不飽和の炭素数2以上10以下の1価の炭化水素基であって、R₁、R₂が異なっているか、或いは、R₁、R₂は炭素数2以上10以下のエーテル結合を有する1価の炭化水素基であって、R₁、R₂は同一であっても異なっているいてもよい。]、または一般式(4)、



[Yは直鎖のまたは分岐を有する飽和または不飽和の炭素数1以上12以下の2価の炭化水素基であってエーテル結合を有していてもよく、R₃、R₄は直鎖または分岐を有する飽和または不飽和の2価の炭素数2以上10以下の炭化水素基であってエーテル結合を有していてもよく、R₃、R₄は同一であっても異なってもよい。]で示される請求項1ないし6のいずれかに記載の電解液。

8. 上記カルボン酸塩(B)がアンモニウム塩および／またはアミン塩である請求項1ないし7のいずれかに記載の電解液。

9. 上記有機極性溶媒(C)がエチレングリコールである請求項1ないし8のいずれかに記載の電解液。

10. 電解コンデンサに用いることを特徴とする請求項1ないし9のいずれかに記載の電解液。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/10475

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01G9/035

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01G9/035

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 1-103821 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 20 April, 1989 (20.04.89), Full text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 6-302475 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 28 October, 1994 (28.10.94), Full text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 6-84705 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 25 March, 1994 (25.03.94), Full text; all drawings (Family: none)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 November, 2003 (13.11.03)

Date of mailing of the international search report
25 November, 2003 (25.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01G 9/035

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01G 9/035

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 1-103821 A (松下電器産業株式会社) 1989. 04. 20, 全文全図 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 6-302475 A (三洋化成工業株式会社) 1994. 10. 28, 全文全図 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 6-84705 A (三洋化成工業株式会社) 1994. 03. 25, 全文全図 (ファミリーなし)	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 11. 03

国際調査報告の発送日

25.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大澤 孝次



5 R

7924

電話番号 03-3581-1101 内線 3565